

**CYCOMETALLATED METAL COMPLEXES AS PHOSPHORESCENT DOPANTS IN ORGANIC LEDS****Patent number:** JP2002540572T**Publication date:** 2002-11-26**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** H05B33/14; C09K11/06**- european:****Application number:** JP20000607445T 20000322**Priority number(s):** US19990274609 19990323; WO2000US07574 20000322**Also published as:**

WO0057676 (A1)

EP1181842 (A1)

Abstract not available for JP2002540572T

Abstract of correspondent: WO0057676

Organic light emitting devices are described wherein the emissive layer comprises a host material containing an emissive molecule, which molecule is adapted to luminescence when a voltage is applied across the heterostructure, and the emissive molecule is selected from the group of phosphorescent organometallic complexes, including cyclometallated platinum complexes.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-540572  
(P2002-540572A)

(43) 公表日 平成14年11月26日 (2002. 11. 2)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2000-607445 (P2000-607445)  
(86) (22) 出願日 平成12年3月22日 (2000. 3. 22)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年9月25日 (2001. 9. 25)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 0 7 5 7 4  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 5 7 6 7 6  
(87) 国際公開日 平成12年9月28日 (2000. 9. 28)  
(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 7 4 , 6 0 9  
(32) 優先日 平成11年3月23日 (1999. 3. 23)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ ユニバーシティ オブ サザン  
リフォルニア  
アメリカ合衆国, カリフォルニア, ロス  
ンジェルズ, ザ ユニバーシティ オブ  
サザン カリフォルニア パーク  
(72) 発明者 ラマンスキイ、セルゲイ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア、バサ  
ナ、ナンバー2、 サウス グリーンウ  
ド ブールバード 112  
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に影

(54) 【発明の名称】 有機LEDの発光性ドーパントとしてのシクロメタル化金属錯体

(57) 【要約】

発光層が、発光分子を含有するホスト材料を含む有機発  
光装置が記載されており、その分子は、ヘテロ構造を通  
って電圧を印加した時にルミネッセンスを生ずるのに適  
合し、その発光分子はシクロメタル化白金錯体を含めた  
有機金属錯体の群から選択される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルミネッセンスを生ずるためのヘテロ構造を有する有機発光装置において、

ホスト材料、及び

前記ホスト材料中にドーパントとして存在し、前記ヘテロ構造を通して電圧が印加された時にルミネッセンスを発生するのに適合する発光分子、

を含み、然も、前記発光分子が、燐光性有機金属錯体からなる群から選択されている、発光層。

【請求項2】 発光分子が、燐光性有機金属白金錯体からなる群から選択されている、請求項1に記載の発光層。

【請求項3】 発光分子が、燐光性シクロメタル化白金錯体からなる群から選択されている、請求項1に記載の発光層。

【請求項4】 発光が400nm～700nmの波長で起きる、請求項3に記載の発光層。

【請求項5】 発光色が青に見える、請求項3に記載の発光層。

【請求項6】 発光色が緑に見える、請求項3に記載の発光層。

【請求項7】 発光色が赤に見える、請求項3に記載の発光層。

【請求項8】 ホスト材料がホール輸送マトリックスであり、置換トリアールアミン及びポリビニルカルバゾールからなる群から選択されている、請求項3に記載の発光層。

【請求項9】 ホスト材料が電子移動性マトリックスであり、金属キノキソレート、オキシダゾール、及びトリアゾールからなる群から選択されている、請求項3に記載の発光層。

【請求項10】 発光分子が、 $Pt(Phpy)_2$ 、 $Pt(Thpy)_2$ 、及び $Pt(Bhq)_2$ からなる群から選択されている、請求項3に記載の発光層。

【請求項11】  $Phpy$ 、 $Thpy$ 、及び $Bhq$ からなる群が、電子供与体及び受容体で置換されている、請求項3に記載の発光層。

【請求項12】 ルミネッセンスを生ずるためのヘテロ構造を有する有機発

光装置において、

ホスト材料；及び

前記ホスト材料中にドーパントとして存在し、前記ヘテロ構造を通して電圧が印加された時にルミネッセンスを発生するのに適合する発光分子で、シクロメタル化白金錯体からなる群から選択された発光分子；及び

前記ホスト材料中にドーパントとして存在し、双極子能率を有する分極分子で、前記発光ドーパント分子がルミネッセンスを生じた時に発する光の波長に影響を与える分極分子；  
を含む発光層。

【請求項13】 分極分子が、電子供与体及び受容体によって置換された芳香族分子からなる群から選択されている、請求項12に記載の有機発光装置の発光層。

【請求項14】 請求項1に記載の有機発光装置を組込んだ表示装置。

【請求項15】 請求項1に記載の有機発光装置を組込んだコンピューター

。

【請求項16】 請求項1に記載の有機発光装置を組込んだテレビジョン。

【請求項17】 請求項1に記載の有機発光装置を組込んだ標識。

【請求項18】 有機発光装置により発光した光の波長を調整する方法において、

ホスト材料を選択し、そして

前記ホスト材料中にドーパントとして存在し、前記ヘテロ構造を通して電圧が印加された時にルミネッセンスを発生するのに適合する発光分子で、シクロメタル化白金錯体からなる群から選択された発光分子を選択する、  
諸工程を包含する波長調整方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (技術分野)

本発明は、有機金属燐光性ドーパント化合物を含有する発光層を有する有機発光装置 (OLED) に関する。

## 【0002】

## (背景技術)

有機発光装置 (OLED) は、幾つかの有機層からなり、それら層の中の一つが、その装置を通して電圧を印加することによりエレクトロルミネッセンスを生ずるように作られている有機材料からなる。C. W. タング (Tang) その他、Appl. Phys. Lett., 51, 913, (1987)。或るOLEDは、LCD系天然色平面パネル表示装置に対する実際的な新しい技術として使用するのに十分な輝度、色の範囲、及び作動寿命を有することが示されてきた [S. R. ホレスト (Forrest)、P. E. バローズ (Burrows)、及びM. E. トンプソン (Thompson)、Laser Focus World, Feb. 1995]。そのような装置で用いられる有機薄膜の多くは、可視スペクトル範囲で透明なので、それらは、赤 (R)、緑 (G)、及び青 (B) の発光OLEDを、垂直に積層した幾何学的形状に配置し、簡単な製造方法、小さなR-G-Bピクセルサイズ、及び大きな充填率 (fill factor) を与える完全に新しい型の表示器ピクセルを実現することができる。国際特許出願No. PCT/US95/15790。

## 【0003】

高い解像力を持ち、独立にアドレスすることができる積層R-G-Bピクセルを実現するための重要な段階を示す透明OLED (TOLED) が、国際特許出願No. PCT/US97/02681に報告されており、この場合TOLEDは、スイッチを切った時、71%より大きな透明性を示し、装置のスイッチを入れた時、大きな効率 (1%に近い量子効率) で上及び下の両方の装置表面から光を出す。そのTOLEDは、ホール注入電極として透明インジウム錫酸化物 (ITO) を、電子注入のためにNg-Ag-ITO電極層を用いている。Ng-A

g-I TO電極層のI TO側が、TOLEDの上に積層された第二の別の色の発光OLE Dのためのホール注入接点として用いられている装置が開示されている。積層OLE D (SOLE D) の各層は、独立にアドレスすることができ、それ自身の特性色を発光する。この着色発光は、隣接して積層された透明の独立にアドレスすることができる有機層 (単数又は複数)、透明接点、及びガラス基体を通して伝達され、赤色及び青色の発光層の相対的出力を変化させることにより生ずることができるどのような色でも装置が発光できるようにしている。

#### 【0004】

PCT/US95/15790出願には、色調節可能な表示装置で外部から供給される電力で強度及び色の両方を独立に変化し、調節することができる集積SOLE Dが開示されている。このように、PCT/US95/15790出願は、小型のピクセルサイズによって可能にされた高い解像力を与える集積天然色ピクセルを達成する原理を例示している。更に、従来の方法と比較して、そのような装置を製造するために比較的低いコストの製造技術を用いることができる。

#### 【0005】

有機光電子材料の層を用いることに基づく構造を有するそのような装置は、一般に光学的発光を与える一般的機構に依存している。この機構は捕捉された電荷の発光を伴う再結合に基づいているのが典型的である。特にOLE Dは、装置のアノードとカソードを分離する少なくとも二つの薄い有機層からなる。これらの層の一つの材料は、特に材料のホールを輸送する能力に基づいて選択された「ホール輸送層」(HTL)であり、他方の層の材料は特に電子を輸送するその能力に従って選択された「電子輸送層」(ETL)である。そのような構造により、装置はダイオードとして見ることができ、アノードに印加された電位がカソードに印加された電位よりも高い時、順方向バイアスとなる。これらのバイアス条件下では、アノードはホール輸送層中へホール (正電荷キャリアー) を注入し、一方カソードは電子輸送層に電子を注入する。これにより、ルミネッセンス媒体の、アノードに隣接した部分はホール注入及び輸送領域を形成し、一方ルミネッセンス媒体の、カソードに隣接した部分は電子注入及び輸送領域を形成する。注入されたホール及び電子は、夫々反対に帯電した電極の方へ移動する。同じ分子に

電子及びホールが局在すると、フレンケル (Frenkel) 励起子が形成される。この寿命の短い状態の再結合は、電子がその伝導電位から価電子帯へ落ちた時に可視化され、或る条件下では優先的に発光機構により緩和が起きる。典型的な薄層有機装置の作動機構のこの見解によれば、エレクトロルミネッセンス層は易動性電荷キャリアー (電子及びホール) を各電極から受けるルミネッセンス領域を有する。

#### 【0006】

エレクトロルミネッセンス発光を生ずる材料は、屢々電子輸送層又はホール輸送層として働く材料と同じ材料である。電子輸送層又はホール輸送層が発光層としても働くそのような装置は、単一ヘテロ構造を有するとして言及されている。別法として、エレクトロルミネッセンス材料は、ホール輸送層と電子輸送層との間の別の発光層中に存在し、それは二重ヘテロ構造と呼ばれている。

#### 【0007】

電荷キャリアー層、即ち、ホール輸送層又は電子輸送層中の主たる成分として存在し、電荷キャリアー材料及び発光材料の両方として機能を果たす発光材料の外に、電荷キャリアー層中のドーパントとして比較的低い濃度で発光材料が存在する。ドーパントが存在する場合には、電荷キャリアー層中の主たる材料はホスト化合物又は受容性化合物と呼ぶことができる。ホスト及びドーパントとして存在する材料は、ホストからドーパント材料へ高レベルのエネルギー遷移を与えるように選択する。更に、これらの材料はOLEDのための許容可能な電氣的性質を生ずることができる必要がある。更に、そのようなホスト及びドーパント材料は、便利な製造技術を用いて、特に真空蒸着法を用いてOLED中に容易に配合することができる出発材料を用いてOLED中へ導入することができることが好ましい。

#### 【0008】

OLEDは、三原色、赤、緑及び青の一つに相当する選択されたスペクトル領域に近く中心を持つ比較的狭い帯域中のエレクトロルミネッセンス発光を与える材料を用いて製造するのが望ましく、その結果それらはOLED又はSOLEDD中の着色層として用いることができる。そのような化合物は、真空蒸着法を用い

て薄層として容易に付着させることができることも望ましく、その結果それらは真空蒸着有機材料から完全に製造されるOLED中へ容易に導入することができる。

#### 【0009】

1996年12月23日に出願された係属中の米国特許出願08/774, 333は、飽和赤色発光を生ずる発光化合物を含有するOLEDに関する。

#### 【0010】

##### (発明の開示)

本発明は、発光層がホスト材料、前記ホスト材料中のドーパントとして存在する発光分子を含む有機発光装置に関し、その分子はヘテロ構造を通して電圧が印加された時にルミネッセンスを生ずるのに適合し、この場合その発光分子は燐光有機金属錯体の群から選択される。発光分子は、更に燐光性有機金属白金錯体の群から選択してもよく、更に燐光シクロメタル化(cyclometallated)白金錯体の群から選択してもよい。ホスト材料は置換トリアリールアミンの群から選択されたホール輸送マトリックスでもよい。ホスト材料は、金属キノソレート、オキシダゾール、及びトリアゾールからなる群から選択された電子輸送マトリックスでもよい。

#### 【0011】

本発明は、OLEDのドーパントとして用いられる新規な部類の燐光材料を含むOLEDを有する製造物品及びそれら物品の製造方法を包含する。これらの燐光材料は、400nm～700nmの波長のエレクトロルミネッセンス発光を与えるシクロメタル化白金錯体である。本発明は、更に青に見えたり、緑に見えたり、赤に見えたりする発光を与えることができるOLEDに関する。

#### 【0012】

特に本発明のOLEDは、ビス[2-(2-フェニル)ピリジナト-N, C2]、ビス[2-(2'-チエニル)ピリジナト-N, C3]、及びビス[ベンゾ(h)キノリナト-N, C]と錯化した白金(II)からなる発光層を有する。化合物、シス-ビス[2-(2'-チエニル)ピリジナト-N, C3]Pt(II)は、強いオレンジ色～黄色の発光を与える。

## 【0013】

本発明は、更に発光分子が燐光有機金属化合物の群から選択されている発光層にも関し、この場合発光分子は電子供与体及び電子受容体の部類から選択された置換基を含有する。発光分子は、更に燐光有機金属白金錯体の群から選択されてもよく、更に燐光シクロメタル化白金錯体の群から選択されてもよく、この場合有機分子は電子供与体及び電子受容体の部類から選択された置換基を有する。

## 【0014】

本発明は、更にルミネッセンスを生ずるためのヘテロ構造を有する有機発光装置に関し、この場合発光層は、ホスト材料、前記ホスト材料中のドーパントとして存在し、ヘテロ構造を通して電圧を印加した時にルミネッセンスを生ずるのに適合する発光分子を含み、その発光分子はシクロメタル化白金錯体からなる群から選択され、ホスト材料中のドーパントとして存在する分極分子が存在し、その分極分子は双極能率を有し、その分極分子は発光ドーパント分子により放出されたルミネッセンス光の波長を変化する。分極分子は、電子供与体及び電子受容体により置換された芳香族分子にすることができる。

## 【0015】

本発明は、OLED、及びOLEDの製造方法に関し、この場合その装置からの発光は燐光減衰過程により得られ、その燐光減衰速度は、表示装置の必要条件を満足する十分な速さを有する。特に本発明は、励起子一重項又は三重項状態からのエネルギーを受け、そのエネルギーを燐光放射として発光することができる材料からなるOLEDに関する。本発明のOLEDは、OLEDからなる実質的にどのような型の装置でも、例えば、大型表示装置、乗り物、コンピューター、テレビ、印刷機、大型壁面、劇場又はスタジアムスクリーン、広告板、又は標識に組込まれるOLEDで用いることができる。

## 【0016】

## (本発明の詳細な説明)

本発明は、一般に有機発光装置のヘテロ構造を通して電圧を印加した時にルミネッセンスを生ずる発光分子に関し、その発光分子は燐光有機金属錯体の群から選択される。用語「有機金属」とは、一般に当業者により、例えば、ガリーL.

ミースラー (Gary L. Miessler) 及びドナルドA. タール (Donald A. Tarr) による「無機化学」(Inorganic Chemistry)、第2版、Prentice-Hall (1998) に与えられているように理解されている。本発明は、更に有機発光装置の発光層内の発光分子に関し、その分子は燐光シクロメタル化白金錯体からなる。エレクトロルミネセンスで、この種の分子は赤、青、又は緑に見える発光を生ずる。CIE一覧表の記載を含めた、色の外観についての論述は、H. ゾリングル (Zollinger)、[色の化学] (Color Chemistry)、VCH出版社、(1991)、及びH. J. A. ダートナル (Dartnall)、J. K. バウメーカー (Bowmaker)、及びJ. D. モロン (Mallon)、Proc. Roy. Soc. B (London), 220, 115-130, (1983) に見出すことができる。

#### 【0017】

次に本発明を、本発明の特別な好ましい態様について詳細に記述するが、これらの態様は単なる例示的实施例と見做され、本発明がそれらに限定されるものではないことは理解されるであろう。

#### 【0018】

##### シクロメタル化白金錯体の合成

多数の異なったPtシクロメタル化錯体を合成した。

分子内配位化合物とも呼ばれているシクロメタル化合物の化学に対し、数多くの出版物、概論及び本が提供されている。[I. オーマエ (Omae)、[有機金属分子内配位化合物] (Organometallic Intramolecular-coordination compounds)、N. Y. (1986)、G. R. ニューコーム (Newkome)、W. E. パケット (Puckett)、V. K. グプタ (Gupta)、G. E. キーフエル (Kiefer)、Chem. Rev. 86, 451, (1986)、A. D. リアボフ (Ryabov)、Chem. Rev. 90, 403, (1990)]。これら出版物の殆どは、主題の機構的特徴を叙述しており、主に一つの二座又は三座配位子がC-M単一結合により金属に結合され、一つ又は二つの他のX-M結合 (

ここでXはN、S、P、As、Oでもよい)で閉鎖された環を有するシクロメタル化合物について主に述べている。C、N型二座配位子以外の他の配位子を持たないビスー又はトリシューシクロメタル化錯体に専ら関連した文献はそれ程多くない。本発明の主題はこれらの化合物にある。なぜなら、それらは殆どのシクロメタル化錯体がそうであるように、興味ある光化学的性質を有すると予想されるのみならず、それらのモノシクロ金属化類似体と比較して一層大きな安定性を示すはずだからである。ビスーシクロパラジウム化 (bis-cyclopalladated) 及びビスーシクロ白金化合物についての研究の殆どは、フォン・ゼレウスキー (von Zelewsky) その他によって行われた〔概論については、M. マエストリ (Maestri)、V. バルザニ (Balzani)、Ch. ドイチェルーコルニオレイ (Deuschel-Cornioley)、A. フォン・ゼレウスキー、Adv. Photochem., 17, 1, (1992)、L. チャソット (Chassot)、A. フォン・ゼレウスキー、Helv. Chim. Acta 66, 243 (1983)、L. チャソット、E. ミュラー (Müller)、A. フォン・ゼレウスキー、Inorg. Chem., 23, 4249, (1984)、S. ボナフィード (Bonafede)、M. シアノ (Ciano)、F. ボレッタ (Boletta)、V. バルザニ (Balzani)、L. チャソット、A. フォン・ゼレウスキー、J. Phys. Chem., 90, 3836, (1986)、L. チャソット、A. フォン・ゼレウスキー、D. サンドリニ (Sandrini)、M. メストリ (Maestri)、V. バルザニ、J. Am. Chem. Soc., 108, 6084, (1986)、Ch. ドイチェルーコルニオレイ、A. フォン・ゼレウスキー、Inorg. Chem., 26, 3354, (1987)、L. チャソット、A. フォン・ゼレウスキー、Inorg. Chem., 26, 2814, (1987)、A. フォン・ゼレウスキー、A. P. サックリング (Suckling)、H. ステキー・エバンス (Stoeckli-Evans)、Inorg. Chem., 32, 4585, (1993)、A. フォン・ゼレウスキー、P. ベルサー (Belser)、P. ハイオズ (Hayoz)、R. ダクス (Dux)、X. ファ (Hua)、A. サックリング、H. ステキー・エバンス、Coor

d. Chem. Rev., 132, 75, (1994)、P. ジョリエ (Joliet)、M. ギアニニ (Gianini)、A. フォン・ゼレウスキー、G. ベルナルディネリ (Dernardinelli)、H. ステキー・エバンス、Inorg. Chem., 35, 4883, (1996)、H. ウィーデンホーフエル (Wiedenhofner)、S. シュッツエンマイエル (Schutzenmeier)、A. フォン・ゼレウスキー、H. イエルシン (Yersin)、J. Phys. Chem., 99, 13385, (1995)、M. ギアニニ、A. フォン・ゼレウスキー、H. ステキー・エバンス、Inorg. Chem., 36, 6094, (1997)を参照]。彼らの初期の研究の一つ [M. メストリ、D. サンドリニ、V. バルザニ、L. チャソット、P. ジョリエ、A. フォン・ゼレウスキー、Chem. Phys. Lett., 122, 375, (1985)] に、三つのビスーシクロ白金化錯体のルミネッセンス性が詳細に研究されている。我々の現在の研究にとって重要なPtビスーシクロメタル化錯体についての以前に報告された結果の要約は次の通りである：

【0019】

i. 一般に、金属原子とC、Xリガンドの間に形成された五員環を有するシクロメタル化錯体は一層安定である。

ii. 得られる化合物の安定性についての観点から、陰イオン性リガンドを含まない錯体が好ましい。従って、ビスーシクロメタル化錯体がモノーシクロメタル化錯体よりも好ましい。

iii. 種々のPt (Pd) シクロメタル化錯体が合成された。ホモレプティック (homoleptic) (同様なC、Xリガンドを有する)、ヘテロレプティック (heteroleptic) (二種類の異なったシクロメタル化C、Xリガンドを含有する)、及び一つのC、Cシクロメタル化リガンド及び一つのN、N配位リガンドを有する錯体。

iv. 殆どのビスーシクロメタル化錯体は電子衝突イオン化で、それらの質量スペクトルに $M^+$  イオンを示し、これは真空蒸着でそれらの安定性に対する我々の仮定の基礎にすることができる。

v. 一方、錯体のあるものは、或る溶媒中では安定にはならないことが判明

している。それらは酸化付加反応を受け、Pt (IV) 又はPd (IV) 八面体錯体を生ずる。

v i . 光学的性質については、それら錯体の或るものについてしか報告されていない。吸収データは殆ど与えられている。それらの吸収及び発光スペクトルの両方で観察されている低エネルギー電子遷移は、MLCT遷移によるものと指定されている。

v i i . 報告されているルミネッセンス性を表1に要約する。使用した省略記号は図式1に説明されている。二つのC, Nリガンドを有するビス-シクロメタル化錯体から、一つのC, Cリガンド及び一つのN, Nリガンドを有する錯体への遷移で、発光に深色移行が観察されている [M. メストリ、D. サンドリニ、V. バルザニ、A. フォン・ゼレウスキー、C. ドイチェル-コルニオレイ、P. ジョリエ、*Helv. Chim. Acta* 71, 1053, (1988)]。

#### 【0020】

表1. 幾つかのシクロ白金化錯体の吸収及び発光特性。

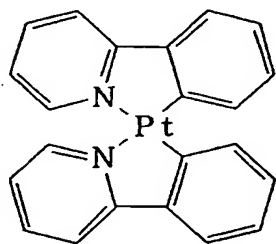
A. フォン・ゼレウスキーその他 [Chem. Phys. Lett., 122, 375, (1985)、及び*Helv. Chim. Acta* 71, 1053, (1988)] からの引用。省略記号の説明は図式1に与えられている。

#### 【0021】

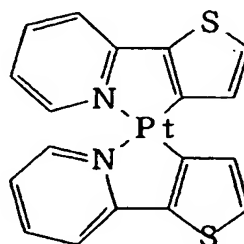
	溶媒	吸収 $\lambda_{\max}(\epsilon)$	発光スペクトル	
			77 K	293 K
			$\lambda_{\max}(\tau)$	$\lambda_{\max}(\tau)$
Pt(Phpy) <sub>2</sub> (1)	CH <sub>3</sub> CN	402(12800) 291(27700)	491(4.0)	-
Pt(Thpy) <sub>2</sub> (2)	CH <sub>3</sub> CN	418(10500) 303(26100)	570(12.0)	578(2.2)
Pt(Bhq) <sub>2</sub> (3)	CH <sub>3</sub> CN	421(9200) 367(12500) 307(15000)	492(6.5)	-
Pt(bph)(bpy)(4)				

【0022】

図式1. 表1で用いた省略記号についての説明

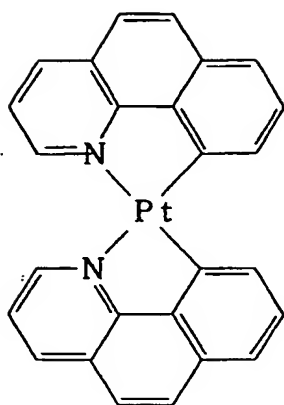


シス-ビス[2-(2-フェニル)  
ピリジナト-N, C<sup>2</sup>]Pt(II) (1)

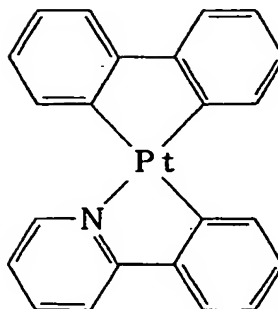


シス-ビス[2-(2'-チエニル)  
ピリジナト-N, C<sup>3</sup>]Pt(II) (2)

【0023】



シス-ビス[ベンゾ(h)キノリナト-  
N, C]Pt(II) (3)



(ビフェニリナト-C, C)-  
(ビピリジナト-N, N)Pt(II) (4)

#### 【0024】

我々は、異なったビス-シクロ白金化錯体を、異なったホスト、重合体及び分子の両方の中でのそれらの光学的性質を研究し、有機発光ダイオード(OLED)のための対応するホスト中のドーパントとしてそれらを用いるために合成した真空蒸着法で製造したOLED中の分子ホスト中でそれらの錯体を使用するには、幾つかの条件を満足させる必要がある。それら錯体は、標準蒸着条件(真空度 $\sim 10^{-6}$  トール)で昇華し、安定であるべきである。それらはOLED用として興味のある発光特性を示し、Alq<sub>3</sub>又はNPDのような使用されるホスト材料からエネルギーを受け取ることができるべきである。一方、湿式法で製造されたOLEDで有用になるためには、それら錯体は慣用的溶媒(例えば、CHCl<sub>3</sub>)で広い範囲の濃度で真の溶液を形成し、重合体ホスト(例えば、PVK)からの発光及び効率的なエネルギー遷移の両方を示すべきである。シクロ白金化錯体のこれらの性質は、全て試験した。重合体ホストでは、我々はそれら材料の幾つかから効率的なルミネッセンスを観察した。

#### 【0025】

##### 2. 実験

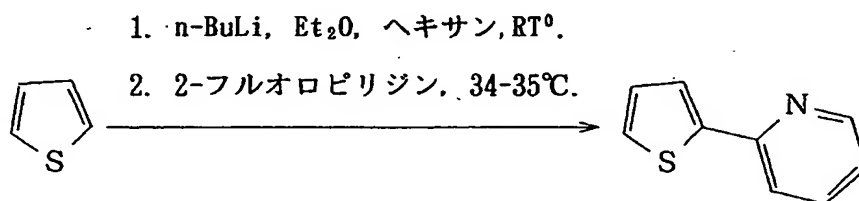
2-(2-チエニル)ピリジン。 合成は図式2に示されており、公表された手順[T. カオフマン(Kauffmann)、A. ミチケル(Mitschker)、A. ウォルターマン(Woltermann)、Chem. Ber.,

116, 99.2, (1983)]に近い手順に従って行なった。生成物の精製については推奨されている蒸留の代わりに、帯状昇華を用いた(145-145-125℃、2~3時間)。明るい褐色を帯びた白色固体(収率69%)。質量スペクトル： $m/z$ ：237(18%)、161(100%、 $M^+$ )、91(71%)。 $^1H$  NMR(250MHz、DMSO- $d_6$ )  $\delta$ , ppm: 6.22-6.28(d. のd.、1H)、6.70-6.80(d. のd.、1H)、6.86-7.03(m、3H)、7.60-7.65(m、1H)。 $^{13}C$  NMR(250MHz、DMSO- $d_6$ )：118.6、122.3、125.2、128.3、128.4、137.1、144.6、149.4、151.9。

# 【0026】

図式2. 2-(2-チエニル)ピリジンの合成

# 【0027】



# 【0028】

2-(2-チエニル)キノリン。合成は図式3に示されており、公表された手順[K. E. チッペンデール(Chippendale)、B. イドン(Iddon)、H. サシツキー(Suschitzky)、J. Chem. Soc., 90, 1871, (1949)]に従って行われた。精製は正確に文献に従って行われ、昇華もカラムクロマトグラフィーも、a. 石油エーテル及びb.  $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ (1:1)混合物からの再結晶化ほど良い結果は与えなかった。淡黄色固体は、時間と共に一層黄色くなった(収率84%)。質量スペクトル： $m/z$ ：217(32%)、216(77%)、215(83%)、214(78%)、213(77%)、212(79%)、211(100%、 $M^+$ )、210(93%)、209(46%)。 $^1H$  NMR(250MHz、DMSO- $d_6$ )  $\delta$ , ppm: 7.18-7.24(d. のd.、1H)、7.48-7.5

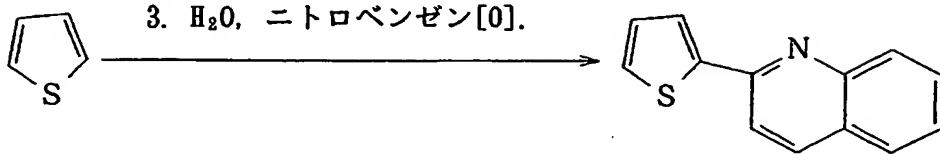
8 (d. のd. のd.、1 H)、7. 67-7. 78 (m、2 H)、7. 91-7. 97 (m、3 H)、8. 08-8. 11 (d、1 H)、8. 36-8. 39 (d、1 H)。

【0029】

図式3. 2-(2-チエニル)キノリンの合成

【0030】

1. n-BuLi, ヘキサン, RT<sup>0</sup>.
2. キノリン, Et<sub>2</sub>O, RT<sup>0</sup>.
3. H<sub>2</sub>O, ニトロベンゼン[0].



【0031】

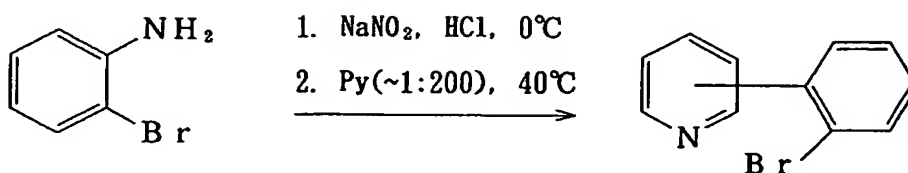
2-(2'-プロモフェニル)ピリジン。合成は文献〔D. H. ヘイ (Hey)、C. J. M. スターリング (Stirling)、G. H. ウィリアムズ (Williams)、J. Chem. Soc., 3963, (1955)、R. A. アブラモビッチ (Abramovich)、J. G. サハ (Saha)、J. Chem. Soc., 2175, (1964)〕に従って行なった。それは図式4に概略示されている。主題の文献は、ピリジンを含めた異なった系での芳香族置換の研究及び得られた生成物中の異性体比の研究のために利用された。このように、2-(2'-プロモフェニル)ピリジンではなく、異なった置換フェニルピリジンの異性体混合物を分析するために、著者は155℃でクロモソープ (Chromosorb) Wに琥珀酸エチレングリコール (10%) を充填した 8 ft × 1/4 in カラム及び或るヘリウム導入圧力を用いた。我々が得た反応混合物を分析するため、溶離剤としてヘキサン:THF (1:1) 及びヘキサン:THF:PrOH-1 (4:4:1) 混合物を用いたシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーを用いた。なぜなら、この溶媒混合物がTLC (3つのウェル分析スポット) で最もよい結果を与えたからである。カラム中の第一スポットだけがn-(2'-プロモフェニル)ピリジン (m/z: 233、235) に相当する質量スペクトル主要ピークを与え、残りのスポットではこのピークは小さ

かった。第一フラクションの質量スペクトル： $m/z$ ：235 (97%)、233 (100%、 $M^+$ )、154 (86%)、127 (74%)。第一フラクションの $^1\text{H}$  NMR (250 MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ , ppm: 7.27–7.51 (m, 4H)、7.59–7.96 (m, 2H)、8.57–8.78 (m, 2H)。

## 【0032】

図式4. n-(2'-(プロモフェニル)ピリジンの合成

## 【0033】



予想：2-：～54%

3-：～29%

4-：～17%

## 【0034】

カラム後の第一フラクション生成物の昇華は、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルで汚染物のピークの消失をもたらさなかったので、我々は昇華が、存在した場合の異性体の分析を与えることは期待していない。

## 【0035】

2-フェニルピリジン。文献 [J. C. W. エバンス (Evans)、C. F. H. アレン (Allen)、Org. Synth. Coll., 2, 517, (1943)] の手順により合成したが、図式5に示されている。淡黄色の油は、空气中で暗化した (収率48%)。真空蒸留後の生成物の $^1\text{H}$  NMR (250 MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ , ppm: 6.70–6.76 (m, 1H)、6.92–7.10 (m, 3H)、7.27–7.30 (m, 1H)、7.36–7.39 (q, 1H)、7.60–7.68 (m, 2H)、8.16–8.2

3 (m, 1 H)。

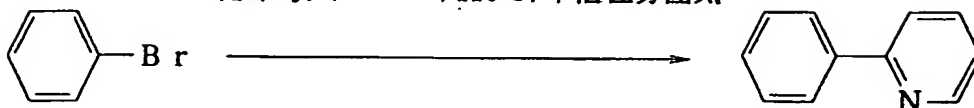
【0036】

図式5. 2-フェニルピリジンの合成

【0037】

1. 2Li, 乾燥Et<sub>2</sub>O, 不活性雰囲気, RT

2. 乾燥Py, トルエン, 110°C, 不活性雰囲気



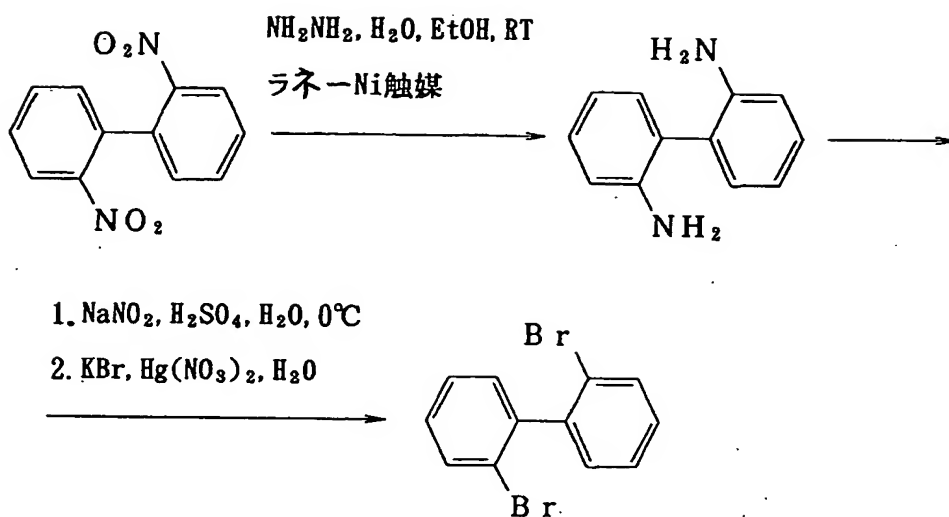
【0038】

2, 2'-ジアミノビフェニル。文献[R. E. ムーア (Moore)、A. フルスト (Furst)、J. Org. Chem., 23, 1504 (1958)] (図式6) の方法により合成した。淡いピンク色の固体 (収率69%)。<sup>1</sup>H NMR (250 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) δ, ppm: 5.72-5.80 (d. の t., 2H)、5.87-5.93 (d. の d., 2H)、6.03-6.09 (d. の d., 2H)、6.13-6.23 (d. の t., 2H)。質量スペクトル: m/z: 185 (40%)、184 (100%、M<sup>+</sup>)、183 (73%)、168 (69%)、167 (87%)、166 (62%)、139 (27%)。

【0039】

図式6. 2, 2'-ジニトロビフェニルから2, 2'-ジプロモビフェニルの合成

【0040】



## 【0041】

2, 2'-ジブロモビフェニル。(図式6) [A. ウエハラ (Uehara)、J. C. バイラー (Bailar), Jr.、J. Organomet. Chem., 239, 1, (1982)]。

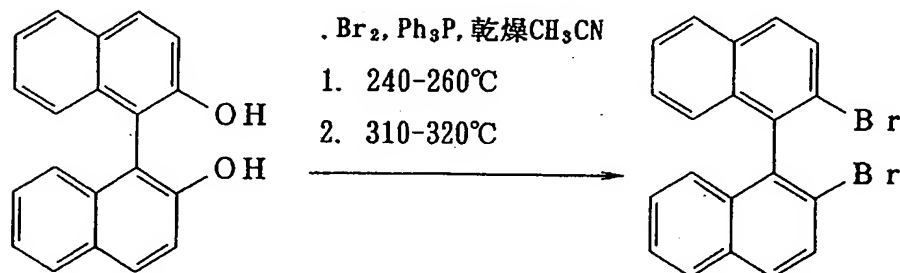
## 【0042】

2, 2'-ジブromo-1, 1'-ビナフチル。文献 [H. タカヤ (Takaya)、S. アクタガワ (Akutagawa)、R. ノヨリ (Noyori)、Org. Synth., 67, 20, (1989)] に従って合成された。(図式7)

## 【0043】

図式7. 2, 2'-ジブromo-1, 1'-ビナフチルの合成。

## 【0044】



## 【0045】

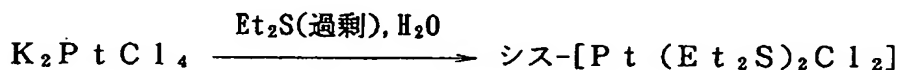
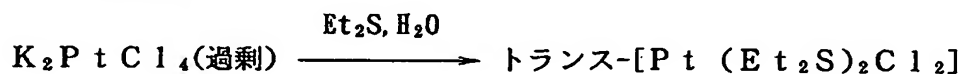
トランス-ジクロロ-ビス- (ジエチルスルフィド) 白金 (I I)。公表された手順 [G. B. カウフマン (K a u f f m a n)、D. O. カウアン (C o w a n)、I n o r g. S y n t h., 6, 211, (1953)] により調製。(図式8)。明るい黄色固体 (収率78%)。

#### 【0046】

シス-ジクロロ-ビス- (ジエチルスルフィド) 白金 (I I)。公表された手順 [G. B. カウフマン、D. O. カウアン、I n o r g. S y n t h., 6, 211, (1953)] により調製。明るい黄色固体 (収率63%)。

#### 【0047】

図式8. シス-及びトランス-ジクロロ-ビス- (ジエチルスルフィド) 白金 (I I) の合成。



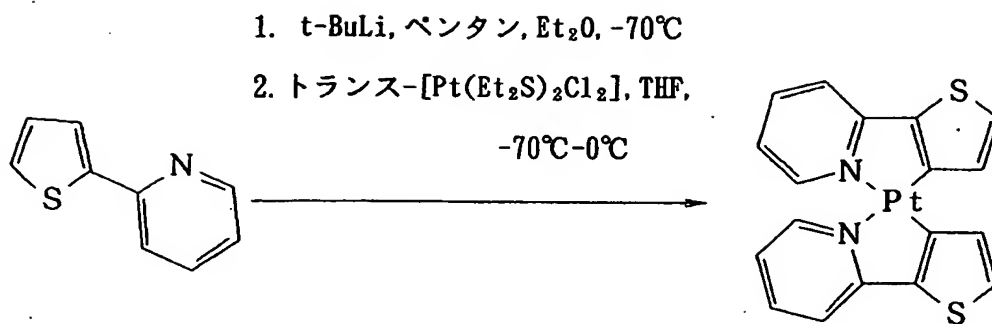
#### 【0048】

シス-ビス [2- (2'-チエニル) ピリジナト-N, C<sup>5'</sup>] 白金 (I I)。文献 [L. チャソット、A. フォン・ゼレウスキー、I n o r g. C h e m., 32, 4585, (1993)] の方法によって合成した。(図式9) 明るい赤色結晶 (収率39%)。質量スペクトル: m/z: 518 (25%)、517 (20%)、516 (81%)、513 (100%、M<sup>+</sup>)、514 (87%)、481 (15%)、354 (23%)。

#### 【0049】

図式9. シス-ビス [2- (2'-チエニル) ピリジナト-N, C<sup>3</sup>] 白金 (I I) の合成。

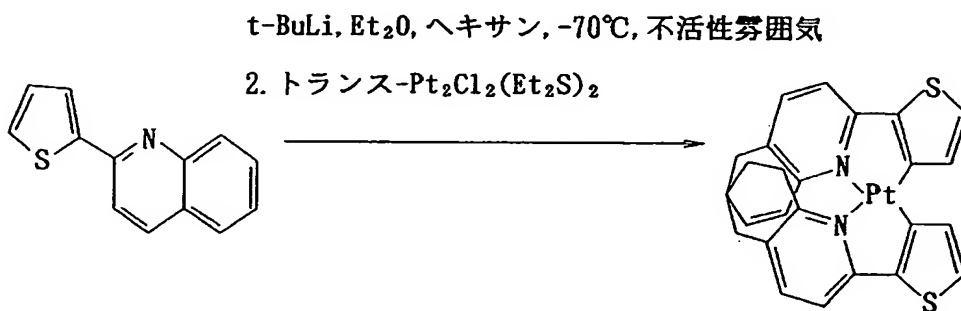
#### 【0050】



【0051】

シスービス [2-(2'-チエニル)キノリナト-N, C<sup>3</sup>] 白金 (II)。  
 公表された手順 [P. ジョリエ、M. ギアニニ、A. フォン・ゼレウスキー、G. ベルナルディネリ、H. ステキー・エバンス、*Inorg. Chem.*, 35, 4883, (1996)] に従って製造した。(図式10)。暗赤色固体 (収率21%)。

【0052】



【0053】

図式10. シスービス [2-(2'-チエニル)キノリナト-N, C<sup>5'</sup>] 白金 (II) の合成

吸収スペクトルをAVIV型14DS-UV-Vis-IR分光光度計で記録し、溶媒吸収によるバックグラウンドについて補正した。発光スペクトルを、1527PMT検出器を具えたPTIクァンタマスター (QuantaMaster) 型C-60SE分光計で記録し、検出器感度不均一性について補正した。

【0054】

真空度 $\sim 10^{-6}$  トールの標準高真空装置 [カートJ. レスカー (Kurt J. Leskr) 真空室] を用いて真空蒸着実験を行った。もし蒸着のための基

体として用いられた場合には、石英板〔ケムグラス社 (ChemGlass Inc.)〕又は珪酸塩ガラス・インジウム錫酸化物板〔ITO、デルタ・テクノロジーズ社 (Delta Technologies, Lmt d.)〕を、後者のための公表された手順に従い予め清浄にした〔A. ショウスチコフ (Shoustikov)、Y. ユウ (You)、P. E. バローズ (Burrows)、M. E. トンプソン (Thompson)、S. R. ホレスト (Forrest)、及 Synth. Met., 91, 217, (1997)〕。

【0055】

調節可能な速度、加速速度、及び減速速度をもつ標準回転被覆機〔スペシャルティ・コーティング・システムズ社 (Specialty Coating Systems Inc.)〕を用いて、薄膜回転被覆実験を行った。殆どのフィルムは4000rpmの速度及び最大加速及び減速で40秒間回転被覆した。

【0056】

Ptシクロメタル化錯体の光学的性質

表1. 幾つかのシクロ白金化錯体の吸収及び発光特性。

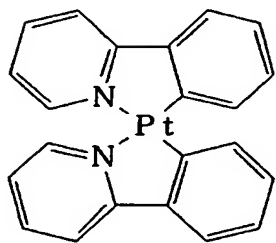
A. フォン・ゼレウスキーその他〔Chem. Phys. Lett., 122, 375, (1985)、及びHelv. Chim. Acta 17, 1053, (1988)〕からの引用。省略記号の説明は図式1に与えられている。

【0057】

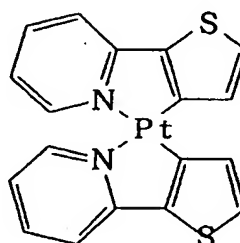
	溶媒	吸収	発光スペクトル	
		$\lambda_{\max}(\epsilon)$	77 K	293 K
			$\lambda_{\max}(\tau)$	$\lambda_{\max}(\tau)$
Pt(Phpy) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	402(12800) 291(27700)	491(4.0)	-
Pt(Thpy) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	418(10500) 303(26100)	570(12.0)	578(2.2)
Pt(Bhq) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	421(9200) 367(12500) 307(15000)	492(6.5)	-
Pt(bph)(bpy)				

【0058】

図式1. 表1で用いた省略記号についての説明



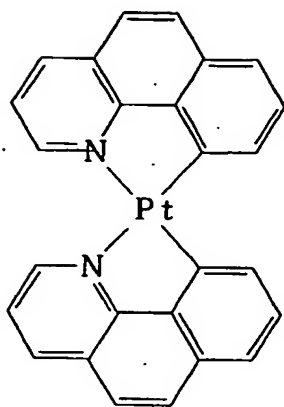
シス-ビス[2-(2-フェニル)

ピリジナト-N, C<sup>2</sup>]Pt(II)Pt(Phpy)<sub>2</sub>

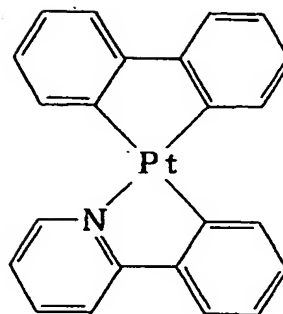
シス-ビス[2-(2'-チエニル)

ピリジナト-N, C<sup>2</sup>]Pt(II)Pt(Thpy)<sub>2</sub>

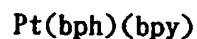
【0059】



シス-ビス[ベンゾ(h)キノリナト-  
N, C]Pt(II)



(ビフェニリナト-C, C)-  
(ビピリジナト-N, N)Pt(II)



#### 【0060】

##### 溶液中の光学的性質

溶液 (CHCl<sub>3</sub>、又はCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 中の錯体Pt(thpy)<sub>2</sub>、Pt(thq)<sub>2</sub>、及びPt(bph)(bpy)の吸収スペクトルを標準化し、図1に与える。Pt(phpy)<sub>2</sub>の最大吸収は、約400nmの所に最大値を示すが、明らかにこの錯体は更に精製を必要とするため、そのスペクトルは与えられていない。

#### 【0061】

標準化発光スペクトルを図2に示す。Pt(thpy)<sub>2</sub>、Pt(thq)<sub>2</sub>、及びPt(bph)(bpy)についての励起波長は、夫々430nm、450nm、及び449nmである(それらの励起スペクトルの中の最大値により決定した)。Pt(thpy)<sub>2</sub>は、強いオレンジから黄色の発光を与えるが、Pt(thq)<sub>2</sub>は500及び620nmの所に2本の線を与える。これらの材料からの発光は、効果的な燐光によるものである。Pt(bph)(bpy)は、470nmに中心をもつ青色の発光を与える。Pt(bph)(bpy)で観察される発光は、燐光ではなく、蛍光によるものと最も思われる。

#### 【0062】

溶液中の発光寿命及び量子効率

$\text{Pt}(\text{thpy})_2$	$3.7\mu\text{s}$ ( $\text{CHCl}_3$ 、10分間脱酸)	0.27
$\text{Pt}(\text{thq})_2$	$2.6\mu\text{s}$ ( $\text{CHCl}_3$ 、10分間脱酸)	測定せず
$\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$	$\mu\text{s}$ 領域にはない ( $\text{CHCl}_3$ 、10分間脱酸) 測定せず	

## 【0063】

PS固体マトリックス中の光学的性質

$\text{Pt}(\text{thpy})_2$ 。400 nmでの励起による最大発光は580 nmの所にある(寿命6.5  $\mu\text{s}$ )。ポリスチレン中の試料の寿命が増大したに基づき、 $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ のポリスチレン中の量子効率0.47であると推定した。

$\text{Pt}(\text{thq})_2$ 。450 nmでの励起による最大発光、608 nm(寿命7.44  $\mu\text{s}$ )

## 【0064】

PVKフィルム中の錯体の光学的性質

これらの測定は、 $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  についてのみ行なった。

ポリビニルカルバゾール(PVK)は250 nmで励起し、PVKから $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ へのエネルギー遷移が観察された(図3)。エネルギー遷移のための最良のPVK: $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ 重量比は約100:6.3であることが判明した。

## 【0065】

発光ダイオード

ITO/PVK:PBD.  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  (100:40:2) /Ag:Mg/Ag

$\text{Pt}(\text{thpy})_2$ は、昇華に対し安定であるとは見えなかった。OLED中でそれを試験するため、 $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ ドーパントを用いた重合体混合OLEDを製造した。上に記載したホトルミネッセンス研究により最適ドーパ量を決した。この装置からの発光は、排他的に $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ ドーパントからきていた。装置の典型的な電流・電圧特性及び光出力曲線を、図4に示す。

## 【0066】

印加した電圧に対する量子効率依存性を図5に示す。

【0067】

例えば、22Vでの量子効率は約0.11%であった。この装置を駆動するのに高電圧が必要なのは、重合体混合OLED構造の結果であり、ドーバントによるものではない。Pt(thpy)<sub>2</sub>の代わりにクマリンドーバントを用いて製造した重合体混合装置について同様な装置性能が観察された。

【0068】

エレクトロルミネッセンス・スペクトル及びCIE図表を図6に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Pt(thpy)<sub>2</sub>、Pt(thq)<sub>2</sub>、及びPt(bph)(bpy)の電子吸収スペクトルの図である。

【図2】 Pt(thpy)<sub>2</sub>、Pt(thq)<sub>2</sub>、及びPt(bph)(bpy)の発光スペクトルの図である。

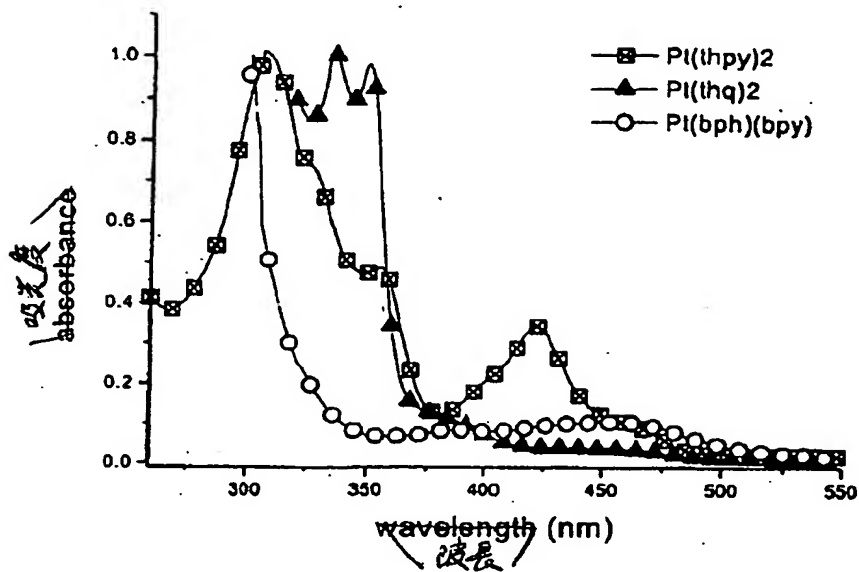
【図3】 固体フィルム中のポリビニルカルバゾール(PVK)からPt(thpy)<sub>2</sub>へのエネルギー遷移を示す図である。

【図4】 Pt(thpy)<sub>2</sub>ドーバントを用いたOLEDの特性：(a) I-V特性、(b) 光出力曲線、を示す図である。

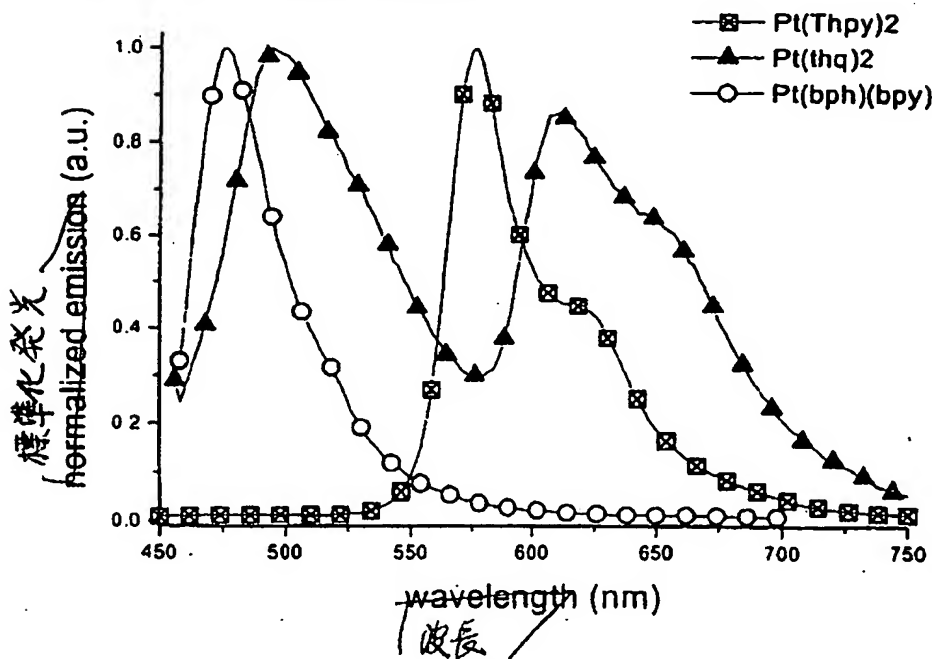
【図5】 Pt(thpy)<sub>2</sub>ドーバントを用いたOLEDの印加電圧に対する量子効率依存性を示す図である。

【図6】 Pt(thpy)<sub>2</sub>ドーバントを用いたOLED装置の特性：(a) 22Vでの装置の標準化エレクトロルミネッセンス(EL)スペクトル、(b) 標準化ELスペクトルに基づくCIE図表である。

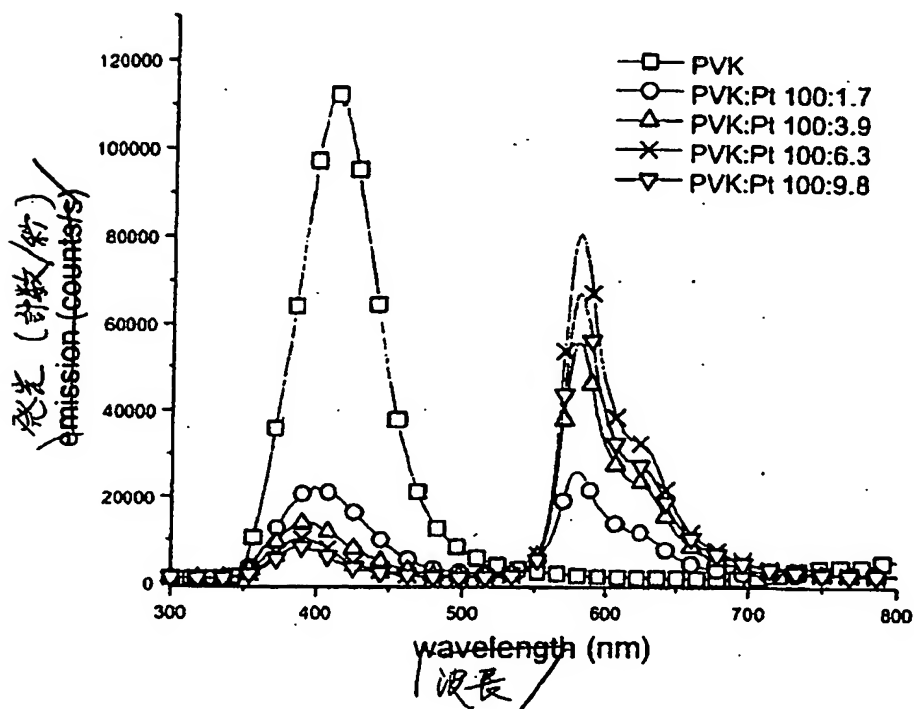
【図1】

Electronic absorbance spectra of  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{thq})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$  の電子吸収スペクトル

【図2】

錯体の発光スペクトル  
Emission spectra of the complexes

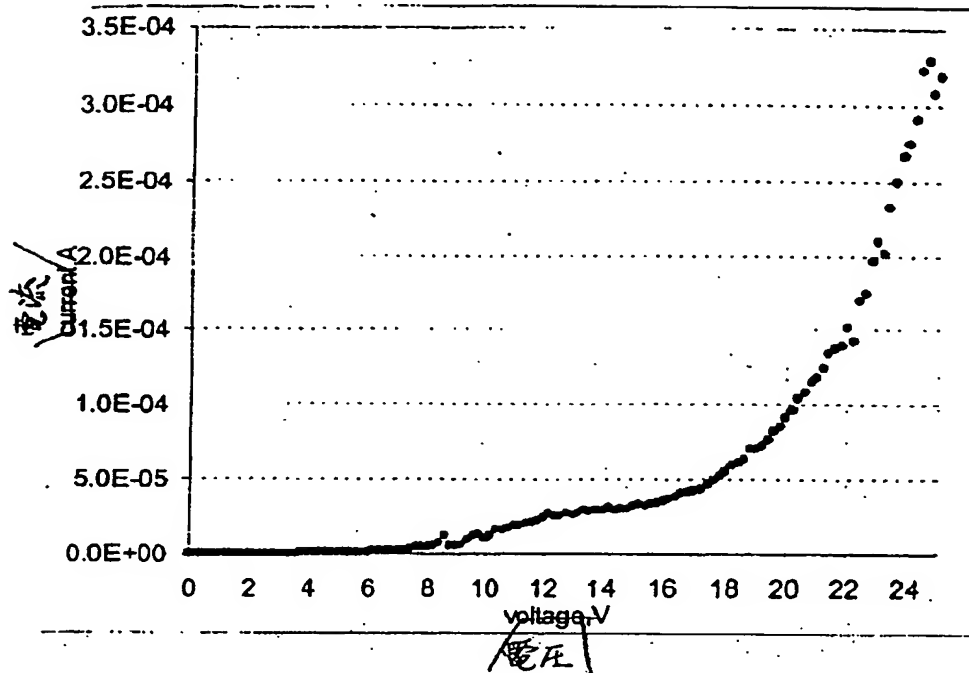
【図3】

Energy transfer from PVK to Pt(thpy)<sub>2</sub> in the solid film.✓ 固体フィルム中でのPVKからPt(thpy)<sub>2</sub>へのエネルギー遷移

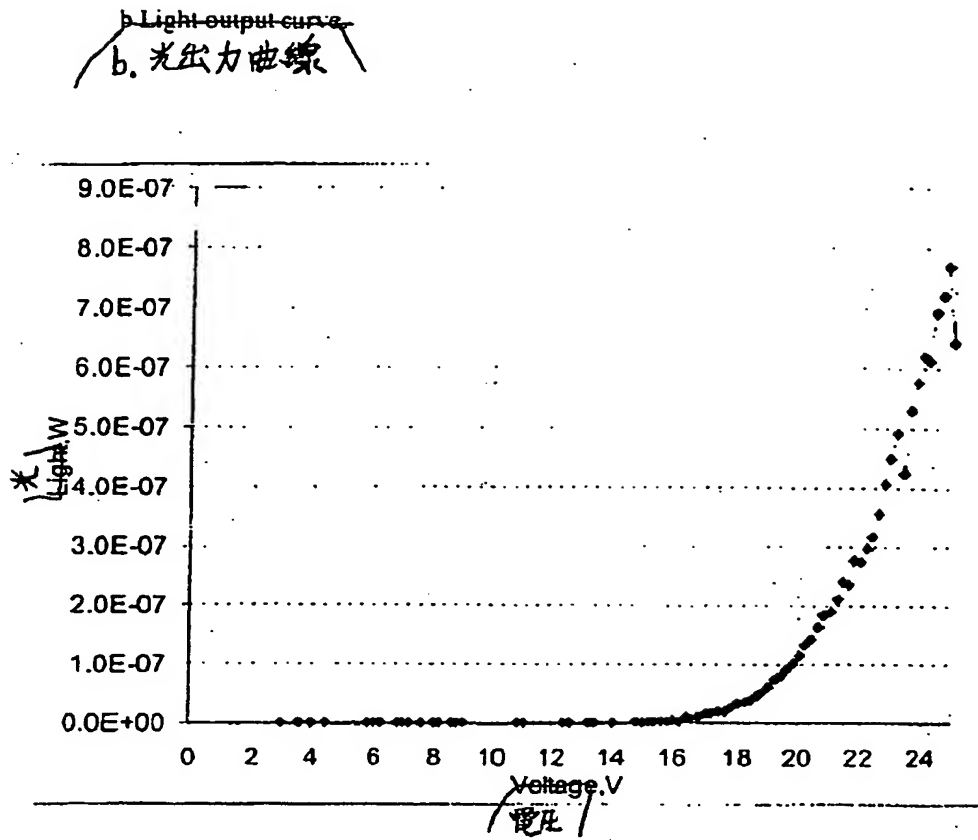
【図4a】

a I-V characteristic of the device.

装置の I-V 特性



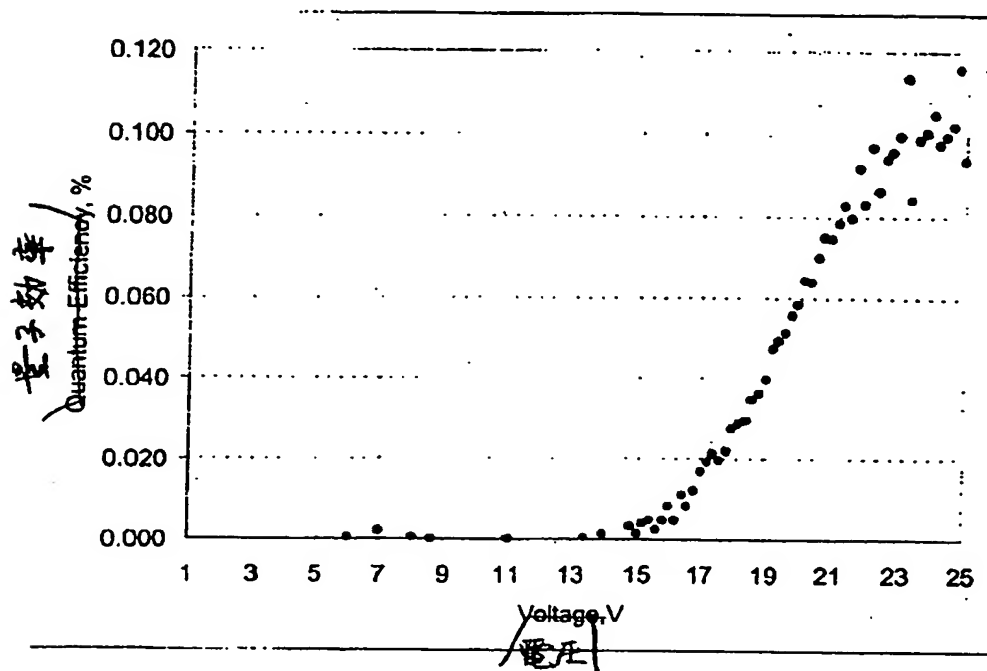
【图4 b】



【図5】

Quantum efficiency of the device as a function of applied voltage.

印加電圧の関数としての装置の量子効率

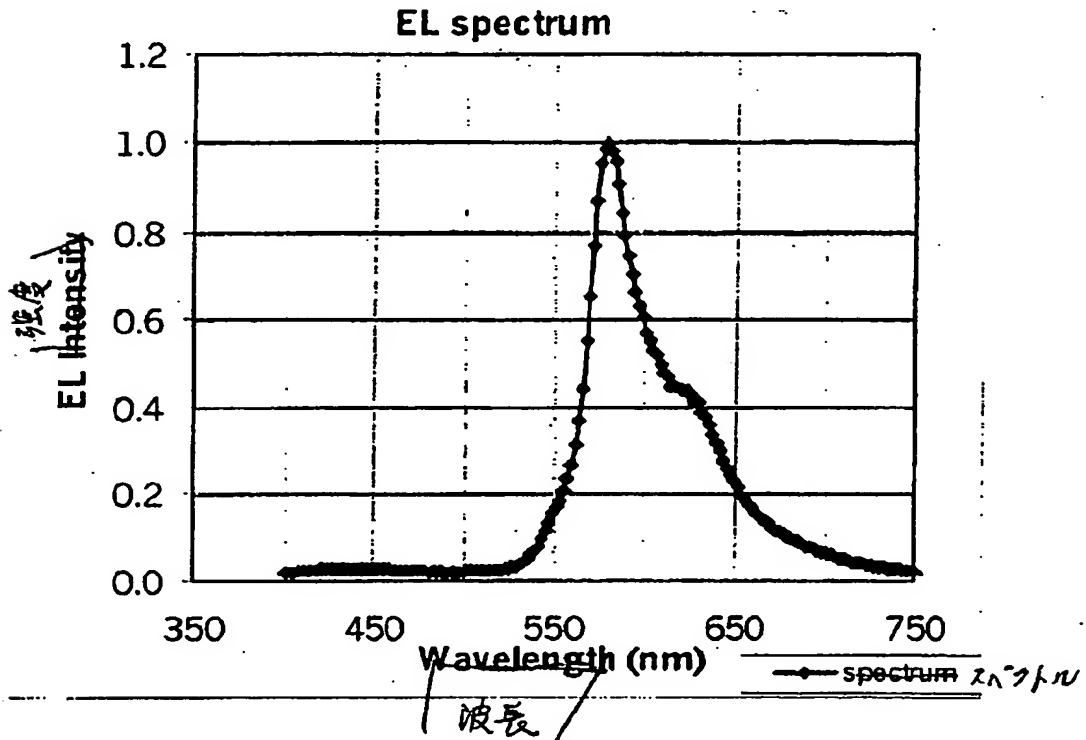


【図6a】

a. Normalized electroluminescence (EL) spectrum

of the device at 22 V

a. 22Vでの装置の標準化エレクトロルミネッセンス(EL)スペクトル

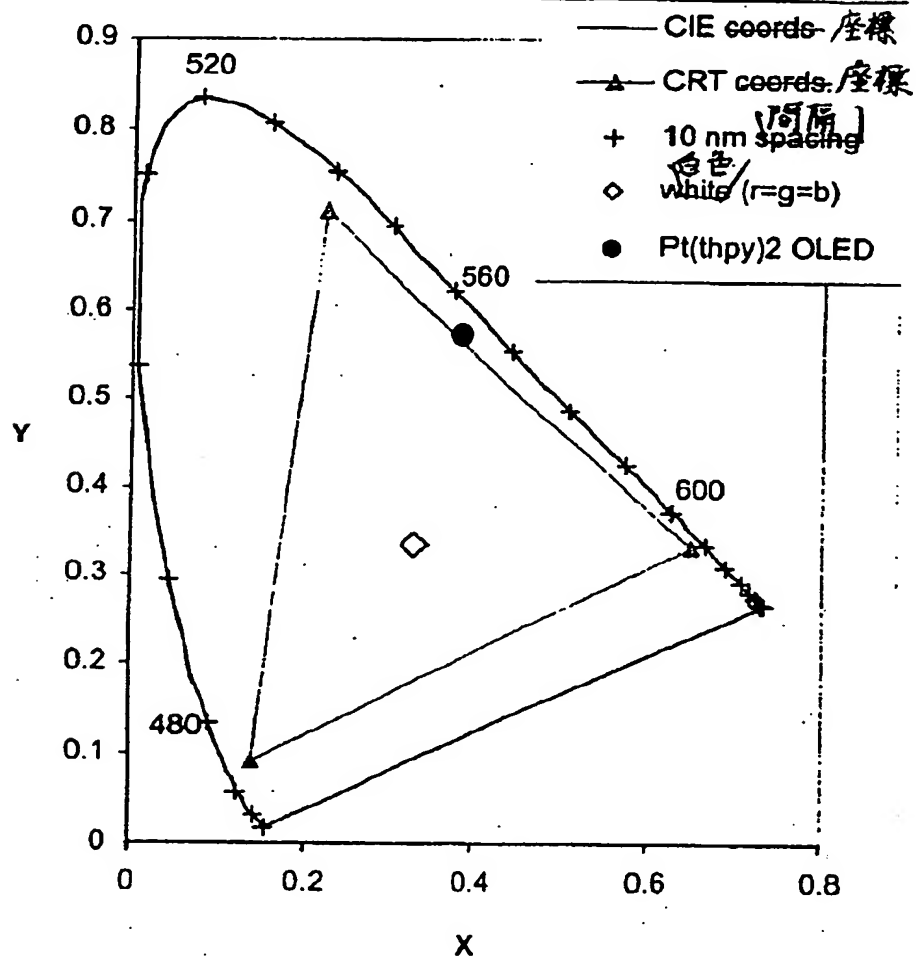


【図6b】

b. CIE diagram based on normalized EL spectrum

b. 標準化ELスペクトルに基づくCIE図表

Pt(thpy)<sub>2</sub>含有OLEDのCIE座標  
 CIE Coordinates of Pt(thpy)<sub>2</sub>-  
 based OLED



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US00/07514

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H05B 33/12 US CL : 428/690,917; 313/502, 504, 506; 257/94, 102; 427/66 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 428/690,917; 313/502, 504, 506; 257/94, 102; 427/66 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,703,436 A (FORREST et al) 30 December 1997 (30.12.97), column 2, line 64 to c. 3, l. 23, c. 7, l. 37-47, c. 9, l. 62 to c. 10, l. 24, and Fig. 10.	1-9, 12-18
E,Y	US 6,048,630 A (BURROWS et al) 11 April 2000 (11.04.00), column 5, line 18 to c. 8, l. 38 and c. 9, l. 22 to c. 14, l. 43.	1-4, 7-11 and 14-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 JUNE 2000		Date of mailing of the international search report 20 JUN 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-1230		Authorized officer MARIE R. YAMNITZKY Telephone No. (703) 308-0651

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 トンプソン、マーク、イー

アメリカ合衆国 カリフォルニア、アナハイム、イースト ベバー クリーク ウェイ 4447

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 DA01 DB03  
EB00